

**Pièce de peau de carrosserie automobile en tôle d'alliage Al-Si-Mg
fixée sur structure acier**

5

Domaine de l'invention

L'invention concerne le domaine des pièces de peau de peau de carrosserie de voitures, telles que des ailes, des portes, des hayons, des capots ou des toits, rapportés sur une structure en acier, réalisées à partir de tôles en alliage Al-Si-Mg, de la série 6000 selon la désignation de l'Aluminum Association.

Etat de la technique

15 L'aluminium est utilisé de manière croissante dans la construction automobile pour réduire le poids des véhicules et ainsi réduire la consommation de carburant et les rejets de polluants et de gaz à effets de serre. Plutôt que d'aboutir directement à une caisse en blanc complètement en aluminium, on n'utilise souvent l'aluminium que pour certaines parties de la carrosserie. Ainsi, il est maintenant courant de trouver des
20 ouvrants en aluminium, tels que des capots ou des portes, associés à des structures acier. Les alliages couramment utilisés pour ces applications sont le 6016 en Europe et le 6111 aux Etats-Unis.

Il s'agit dans ce cas de pièces rapportées, en général à l'aide de charnières, à la caisse acier. On trouve également des pavillons rapportés après peinture. Il est moins
25 courant de trouver des pièces en aluminium assemblées à des éléments de structure acier au cours du ferrage et avant traitement de cataphorèse, même si quelques pièces comme des renforts de portes ou des façades avant existent aujourd'hui. Ces pièces sont en général de petites dimensions, et le problème de dilatation différentielle entre l'aluminium et l'acier au cours de traitements thermiques de cataphorèse ou de
30 cuisson des peintures est négligeable. Par ailleurs ces pièces ne constituent pas des pièces d'aspect.

Il existe aujourd'hui une forte demande pour utiliser des pièces de grande dimension, par exemple des pavillons de toit en alliage d'aluminium fixés sur structure acier

avant peinture. En plus des propriétés habituelles exigées des alliages de peau, à savoir:

- une formabilité élevée pour les opérations d'emboutissage et de sertissage,
- une limite d'élasticité contrôlée à l'état de livraison de la tôle pour maîtriser le retour élastique,
- une résistance mécanique élevée après cuisson des peintures pour obtenir une bonne résistance à l'indentation tout en minimisant le poids de la pièce,
- une bonne résistance à la corrosion, notamment la corrosion filiforme, de la pièce peinte,
- une bonne qualité de surface après mise en forme et peinture,
- un bon comportement dans les divers procédés d'assemblage utilisés en carrosserie automobile tels que le soudage par points, le soudage laser, le collage, le clinchage ou le rivetage,
- une compatibilité avec les exigences du recyclage des déchets de fabrication ou des véhicules recyclés,
- un coût acceptable pour une production en grande série,

l'utilisation de telles pièces exige en plus d'éviter les déformations permanentes visibles dues à la dilatation différentielle entre l'aluminium et l'acier au cours des opérations de cataphorèse et cuisson des peintures.

Objet de l'invention

Le but de la présente invention est de fournir des tôles en alliage d'aluminium pour peau de carrosserie automobile présentant une composition adaptée au recyclage, une formabilité suffisante et un faible lignage pour emboutissage profond en conditions sévères, une résistance élevée à l'indentation, tout en maîtrisant le retour élastique, une bonne aptitude au collage, une découpe sans formation de paillettes, une bonne résistance à la corrosion filiforme et surtout un comportement amélioré par rapport à l'art antérieur en déformation résiduelle après cataphorèse.

L'invention a pour objet une pièce de peau de carrosserie de voiture, d'épaisseur comprise entre 0,8 et 1,2 mm, en alliage de composition (% en poids) :

Si : 0,7 – 1,3 Fe < 0,5 Cu : 0,5 – 1,1 Mn : 0,4 – 1,0 Mg : 0,6 – 1,2

Zn < 0,7 Cr < 0,25 Zr + Ti < 0,20 autres éléments < 0,05 chacun et

< 0,15 au total, reste aluminium,

présentant après mise en solution, trempe et maturation de 3 semaines à température ambiante, une limite d'élasticité $R_{0,2}$ inférieure à 170 MPa, et de préférence à 160 MPa. La limite d'élasticité à chaud de la pièce emboutie au début du traitement thermique correspondant à la cuisson des peintures (après montée en température) est

5 supérieure à 160 MPa, et supérieure à 200 MPa à la fin de la cuisson, la limite d'élasticité à froid étant alors supérieure à 220 MPa.

L'alliage contient de préférence de 0,7 à 1% Si, de 0,8 à 1,1% Cu, de 0,45 à 0,6% Mn, de 0,6 à 0,9% Mg, de 0,1 à 0,7% Zn, et plus préférentiellement de 0,15 à 0,3%

10 Zn.

L'invention a également pour objet un élément de carrosserie de voiture comportant au moins une pièce en alliage de la composition précédente fixée avant peinture sur une pièce en acier.

15 Description des figures

La figure 1 représente, en perspective, le cadre acier simulant une caisse de voiture, utilisé pour mesurer les déformations induites par la dilatation différentielle d'un pavillon en alliage d'aluminium fixé sur ce cadre.

20 La figure 2 représente le profil de déformation après traitement de cataphorèse du pavillon en différents alliages fixé sur le cadre acier.

Description de l'invention

25 La composition mentionnée ci-dessus correspond à celle de l'alliage 6056, enregistré à l'Aluminum Association en 1988. Elle correspond approximativement à la composition du produit filé, matricé ou éventuellement laminé décrit dans le brevet EP 0173632 de Cegedur Pechiney. La description et les exemples de ce brevet ne concernent que l'application aux produits filés. Cet alliage a également été proposé

30 pour des tôles destinées au fuselage d'avions commerciaux, comme mentionné dans les brevets EP 0787217 et EP 1143027 au nom de la demanderesse. Son utilisation comme alliage de peau de carrosserie automobile n'a jamais été envisagée.

La demanderesse a constaté que, de manière inattendue, l'utilisation d'un tel alliage permettait de réduire de manière significative les inconvénients liés à la différence de dilatation avec l'acier.

La composition de l'alliage 6056 diffère notamment de celle de l'alliage 6111 par une teneur plus élevée en manganèse et par une addition éventuelle de zinc.

La demanderesse a constaté que l'augmentation de la teneur en manganèse au-delà de 0,4% entraînait une augmentation de la limite d'élasticité à la température du traitement de cataphorèse (typiquement de l'ordre de 190°C), au-dessus de 200 MPa à la fin du traitement dont la durée est de l'ordre de 20 mn, ceci pour des tôles d'épaisseur comprise entre 0,8 et 1 mm. Ainsi la pièce selon l'invention conserve un comportement plus élastique à la déformation, ce qui réduit l'apparition de plis ou autres défauts dus à la différence de dilatation entre l'acier et l'alliage d'aluminium.

Par ailleurs, les tôles en 6056 présentent une limite d'élasticité plus faible à l'état T4 que les tôles en 6111, typiquement inférieure à 170 MPa, voire 160 MPa, pour des tôles d'épaisseur comprise entre 0,8 et 1,2 mm, ce qui leur confère une meilleure formabilité. Par contre, la limite d'élasticité est plus élevée après le traitement de cuisson des peintures, typiquement plus de 220 MPa, ce qui améliore la résistance à l'indentation, ou permet une réduction des épaisseurs à résistance égale.

De manière surprenante, les tôles en 6056, bien qu'étant plus dures à l'état T4, présentent une formabilité équivalente à celle des tôles en 6016.

L'addition de 0,1 à 0,7% de zinc contribue à une amélioration de la résistance à la corrosion filiforme de la pièce peinte, notamment par rapport à l'alliage 6111.

Le procédé de fabrication des tôles destinées aux pièces selon l'invention comporte typiquement la coulée d'une plaque, éventuellement le scalpage de cette plaque, et son homogénéisation ou un simple réchauffage à une température comprise entre 400 et 570°C d'une durée entre 6 et 24 h. La bande laminée à chaud est ensuite laminée à froid jusqu'à l'épaisseur finale, avec éventuellement un recuit intermédiaire à une température comprise entre 300 et 450°C s'il est effectué en four batch, ou entre 350 et 570°C s'il est effectué en continu. La dernière passe de laminage à froid peut être effectuée avec un cylindre texturé, par exemple par traitement par faisceau d'électrons (EBT), par électro-érosion (EDT) ou par faisceau laser, ce qui améliore la formabilité et l'aspect de surface de la pièce formée après peinture.

Il est également possible d'utiliser des bandes obtenues directement par coulée continue, soit entre deux cylindres, soit entre deux courroies, et d'effectuer le laminage à froid et les opérations ultérieures dans les mêmes conditions.

La mise en solution se fait à une température au-delà de la température de solvus de l'alliage, tout en évitant la brûlure. La tôle mise en solution est ensuite trempée, généralement à l'eau froide ou à l'air. Elle peut subir, juste après la trempe, un traitement de prérevenu à une température comprise entre 50 et 150°C, destiné à améliorer la réponse au durcissement lors de la cuisson des peintures.

La tôle est le plus souvent stockée à ce stade pendant un temps plus ou moins long, ce qui conduit à une maturation naturelle qui fait augmenter la limite d'élasticité au fil du temps. Après 3 semaines de maturation, les tôles selon l'invention présentent, à une épaisseur de l'ordre de 0,9 à 1 mm, une limite d'élasticité de l'ordre de 150 MPa, et reste toujours en dessous de 170 MPa, voire 160 MPa. La tôle peut être, avant mise en forme, revêtue d'un lubrifiant, huile ou lubrifiant sec, adapté à l'emboutissage, l'assemblage et le traitement de surface de la pièce à réaliser.

La pièce de peau de carrosserie est généralement réalisée par découpe d'un flan dans la tôle, emboutissage de ce flan et détournage à la presse. D'une manière surprenante, les tôles en alliage 6056 selon l'invention présentent après emboutissage un meilleur état de surface que celui des tôles en 6016 ou en 6111 produites selon la même gamme de fabrication, notamment par absence de défaut de lignage. La présence d'un recuit intermédiaire au cours du laminage à froid a également un effet favorable sur la réduction du lignage.

Après emboutissage la pièce est assemblée à la caisse en acier avant de recevoir une ou plusieurs couches de peinture, avec pour chacune une étape de cuisson. L'étape critique est la cuisson de la couche de cataphorèse, qui se fait généralement à une température comprise entre 150 et 200°C, pendant 15 à 30 mn, la montée en température se faisant en quelques minutes. A la température de la cataphorèse, les tôles embouties suivant l'invention présentent une limite élastique de l'ordre de 170 MPa au début du traitement de cuisson et de l'ordre de 220 MPa à la fin, alors que celle des alliages de type 6016 utilisés habituellement en Europe pour les peaux de carrosserie est comprise entre 100 et 130 MPa au début et entre 130 et 160 MPa à la fin. Elle est également plus élevée d'environ 15% que celle du 6111 utilisé en Amérique du Nord.

6

Mesurée à froid, la limite élastique peut atteindre 250 MPa suivant l'invention, contre 170 à 200 MPa pour les tôles de peau classiques en 6016, et elle dépasse largement celle du 6111.

Les pièces selon l'invention présentent également après peinture une bonne
5 résistance à la corrosion filiforme, meilleure que celle des alliages sans manganèse ni zinc comme l'alliage 6111.

Exemples

10 Exemple 1

On a coulé en plaques d'épaisseur 500 mm 4 alliages représentant 2 alliages A et B de type 6016 couramment utilisés en Europe pour des pièces de peau de carrosserie, un alliage de type 6111 et un alliage 6056 pour fabriquer des pièces selon
15 l'invention. Les compositions en % en poids sont indiquées au tableau 1 :

Tableau 1

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn
A	1,00	0,28	0,12	0,11	0,30	0,03	
B	1,03	0,29	0,17	0,17	0,42	0,04	
6111	0,63	0,11	0,69	0,17	0,78	0,07	
6056	0,85	0,07	1,0	0,45	0,75	0,02	0,16

20 Les plaques ont été scalpées, homogénéisées 10 h à 570°C, puis laminées à chaud directement sur chaleur d'homogénéisation, d'abord sur un laminoir réversible, puis sur un laminoir tandem. La température de début de laminage était de l'ordre de 540°C, la température de bobinage de la bande à chaud de l'ordre de 310°C. Les bandes ont été ensuite laminées à froid avec un recuit intermédiaire jusqu'à
25 l'épaisseur de 1 mm, puis mises en solution à une température de 570°C, soumises éventuellement à un prérevenu comme indiqué aux tableaux 2 et 3, refroidies et vieillies naturellement à l'état T4.

7

On a mesuré les caractéristiques mécaniques : résistance à la rupture R_m (en MPa), limite d'élasticité conventionnelle à 0,2% $R_{0,2}$ (en MPa) et allongement à la rupture A (en %), à cet état T4, puis après traitement de cataphorèse de 20 mn à 190°C (état T6), ainsi que les caractéristiques mécaniques à 190°C au début de la cataphorèse après une montée en température à partir de la température ambiante de 6 mn, et à la fin du traitement.

Les résultats sont rassemblés aux tableaux 2 et 3.

Tableau 2

(caractéristiques mécaniques à froid)

	Prévenu	R_m	$R_{0,2}$	A	R_m	$R_{0,2}$	A
Etat		T4	T4	T4	T6	T6	T6
A	Oui	201	97	24,6	246	170	12,0
B	Oui	241	126	24,7	288	201	17,3
6111	Non	314	179	25,3	318	212	18,1
6056	Non	303	146	27,6	355	247	15,5
6056	Oui	329	169	24,1	377	271	20,0

On constate qu'à l'état T4, l'alliage 6056 conduit à une résistance mécanique plus faible et un allongement plus grand que l'alliage 6111, ce qui améliore la formabilité à l'emboutissage des pièces. Après cuisson des peintures, la résistance mécanique est au contraire plus élevée, ce qui conduit à une meilleure résistance à l'indentation.

Tableau 3

(caractéristiques mécaniques à 190°C)

	prévenu	R_m	$R_{0,2}$	A	R_m	$R_{0,2}$	A
		Début cataphorèse			Fin cataphorèse		
A	Oui	150	100	27,0	167	129	26,1
B	Oui	181	128	30,4	196	153	30,4
6111	Non	241	159	21,6	253	191	21,5
6056	Non	262	168	23,7	280	223	23,6

On constate que l'alliage 6056 conduit à une meilleure résistance mécanique à 190°C aussi bien au début qu'à la fin du traitement de cataphorèse, avec notamment une augmentation de 16% de la limite d'élasticité.

5

Exemple 2

On a coulé en plaques d'épaisseur 500 mm 4 alliages représentant un alliage A1 proche d'un alliage de type 6016, un alliage A2 du même type mais plus chargé en cuivre, un alliage de type 6111 et un alliage 6056 pour fabriquer des pièces selon l'invention. Les compositions en % en poids sont indiquées au tableau 4 :

10

Tableau 4

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	L max
A1	0,8	0,28	0,18	0,17	0,54	0,03	-	5,67
A2	0,8	0,28	0,52	0,17	0,53	0,04	-	9,67
6111	0,6	0,11	0,69	0,17	0,78	0,07	0,04	8,33
6056	0,8	0,08	1,01	0,43	0,75	0,002	0,15	8,50

15

Les plaques ont été transformées en tôles d'épaisseur 1 mm dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 1, y compris l'enduction d'une couche de cataphorèse de 20 µm et la cuisson de cette couche à 190°C pendant 20 mn. On a effectué sur des échantillons de ces tôles un test de corrosion filiforme selon la norme EN 3665 , le résultat (en mm) indiqué au tableau 4 étant la moyenne des longueurs maximales de filaments de corrosion filiforme observés.

20

On constate que l'addition de 0,3% de cuivre à un alliage 6016 conduit à une détérioration de la résistance à la corrosion filiforme. On aurait pu penser que la même augmentation de la teneur en cuivre du 6056 par rapport au 6111 conduirait à une détérioration identique. On constate au contraire que la résistance à la corrosion filiforme de ces deux alliages est pratiquement identique, ce qui peut s'expliquer par un effet favorable du zinc.

25

Exemple 3

On a coulé en plaques d'épaisseur 500 mm 3 alliages dont un alliage de type 6016, un alliage de type 6111 et un alliage 6056 pour fabriquer des pièces selon l'invention. Les compositions des alliages sont indiquées au tableau 5 :

Tableau 5

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn
6016	1,00	0,30	0,13	0,12	0,30	0,03	-
6111	0,63	0,11	0,69	0,17	0,78	0,07	-
6056	0,81	0,13	0,97	0,46	0,76	0,01	0,13

10 Les plaques ont été scalpées, homogénéisées 10 h à 570°C, puis laminées à chaud directement sur chaleur d'homogénéisation, d'abord sur un laminoir réversible, puis sur un laminoir tandem. La température de début de laminage était de l'ordre de 540°C, la température de bobinage de la bande à chaud de l'ordre de 340°C. Les bandes ont été ensuite laminées à froid jusqu'à l'épaisseur de 1 mm avec un traitement de surface EDT. A titre de comparaison, certains cas on subit un recuit intermédiaire, d'autres non, comme indiqué au tableau 6. Puis les bandes ont été mises en solution à une température supérieure à 540°C, refroidies et vieillies naturellement à l'état T4.

Les échantillons ont été tractionnés dans le sens travers jusqu'à un allongement permanent de 15% de manière à faire apparaître le lignage. On a mesuré, à l'aide d'un rugosimètre mécanique la rugosité R_a (en μm) d'un profil moyen dans le sens travers (« R_a profil »). Il s'agit d'un dépouillement spécifique de rugosité 3D. Un niveau de R_a profil inférieur à 0.30-0.35 est considéré généralement comme compatible avec les pièces de peau. Les résultats, qui sont les moyennes de plusieurs échantillons, sont reportés au tableau 6.

10
Tableau 6

Alliage	Recuit intermédiaire	R _a profil moyen (μm)
6016	Oui	0,240
6016	Non	0,550
6111	Non	0,417
6056	Oui	0,176
6056	Non	0,260

On constate que les tôles en alliage 6056 ont une tendance au lignage plus faible que
celles en 6016 ou en 6111. D'autre part, un recuit intermédiaire lors du laminage à
froid a une influence favorable sur la réduction du lignage. Avec ce type de gamme
de fabrication et en l'absence de recuit intermédiaire, seul l'alliage 6056 serait
acceptable pour une application peau de carrosserie.

10 Exemple 4

On a comparé la formabilité de tôles d'épaisseur 1,2 mm à l'état T4 en alliage B de
type 6016 et 6056, avec les compositions mentionnées au tableau 1, traitées par EDT
en utilisant le paramètre LDH. Le paramètre LDH (Limiting Dome Height) est
largement utilisé pour l'évaluation de l'emboutissabilité des tôles d'épaisseur 0,5 à 2
mm. Il a fait l'objet de nombreuses publications, notamment celle de R. Thompson,
"The LDH test to evaluate sheet metal formability - Final Report of the LDH
Committee of the North American Deep Drawing Research Group", SAE
conference, Detroit, 1993, SAE Paper n° 930815.

L'essai LDH est un essai d'emboutissage à flan bloqué en périphérie par un jonc. La
pression de serre-flan est contrôlée pour éviter un glissement dans le jonc.. Les flans,
de taille 120 x 160 mm, sont sollicités dans un mode proche de la déformation plane
(ST ou SL). Des flans de taille 160 x 160 mm sont utilisés pour obtenir un mode de
déformation équiabiée. La lubrification entre le poinçon et la tôle est assurée par
un film plastique et de la graisse (graisse Shell HDM2). La vitesse de descente du
poinçon est de 50 mm/mn. La valeur LDH est le déplacement du poinçon à rupture,

soit la profondeur limite de l'emboutissage. On établit la moyenne entre trois essais, donnant un intervalle de confiance à 95% sur la mesure de $\pm 0,3$ mm.

Les résultats sont indiqués au tableau 7 :

5

Tableau 7

Alliage	R _{0,2} (MPa)	LDH (mm) déformation equibiaxiée	LDH (mm) Déformation plane SL	LDH (mm) Déformation plane ST
B	100	32,7	27,4	26,3
6056	150	32,2	26,7	26,6

On constate que l'alliage 6056, bien que beaucoup plus dur que le 6016, présente une formabilité à l'emboutissage pratiquement équivalente à celle du 6016.

10

Exemple 5

La déformation après cataphorèse est mesurée à partir d'un montage d'une pièce en alliage d'aluminium sur un cadre acier et mesure des déformations induites. La pièce en alliage d'aluminium, simulant un pavillon de toit de voiture, est une tôle de longueur 1630 mm, de largeur 930 mm et d'épaisseur 1,2 mm, galbée avec une flèche de 30 mm. Le cadre en acier, représenté à la figure 1 et simulant une caisse de voiture, est réalisé en tubes d'acier de section carrée 50 x 50 mm et d'épaisseur 3mm. Il comprend, en plus du cadre de mêmes dimensions que le pavillon, 4 traverses de largeur 100 mm et d'épaisseur 3 mm : une traverse avant, une traverse arrière et deux traverses intermédiaires. L'assemblage de la tôle sur le cadre se fait par 17 rivets espacés de 100 mm de chaque côté, 11 rivets espacés de 75 mm sur la traverse avant et sur la traverse arrière.

L'ensemble a été soumis à une température de 195°C pendant 30 mn. On enregistre les déformations du métal selon l'axe du véhicule après retour à la température ambiante. On a fait l'essai pour des tôles dans chacun des 4 alliages essayés à l'exemple 1. Les courbes longitudinales de déformation sont représentées à la figure 2. On constate que l'amplitude des plis est la plus faible pour la tôle en 6056.

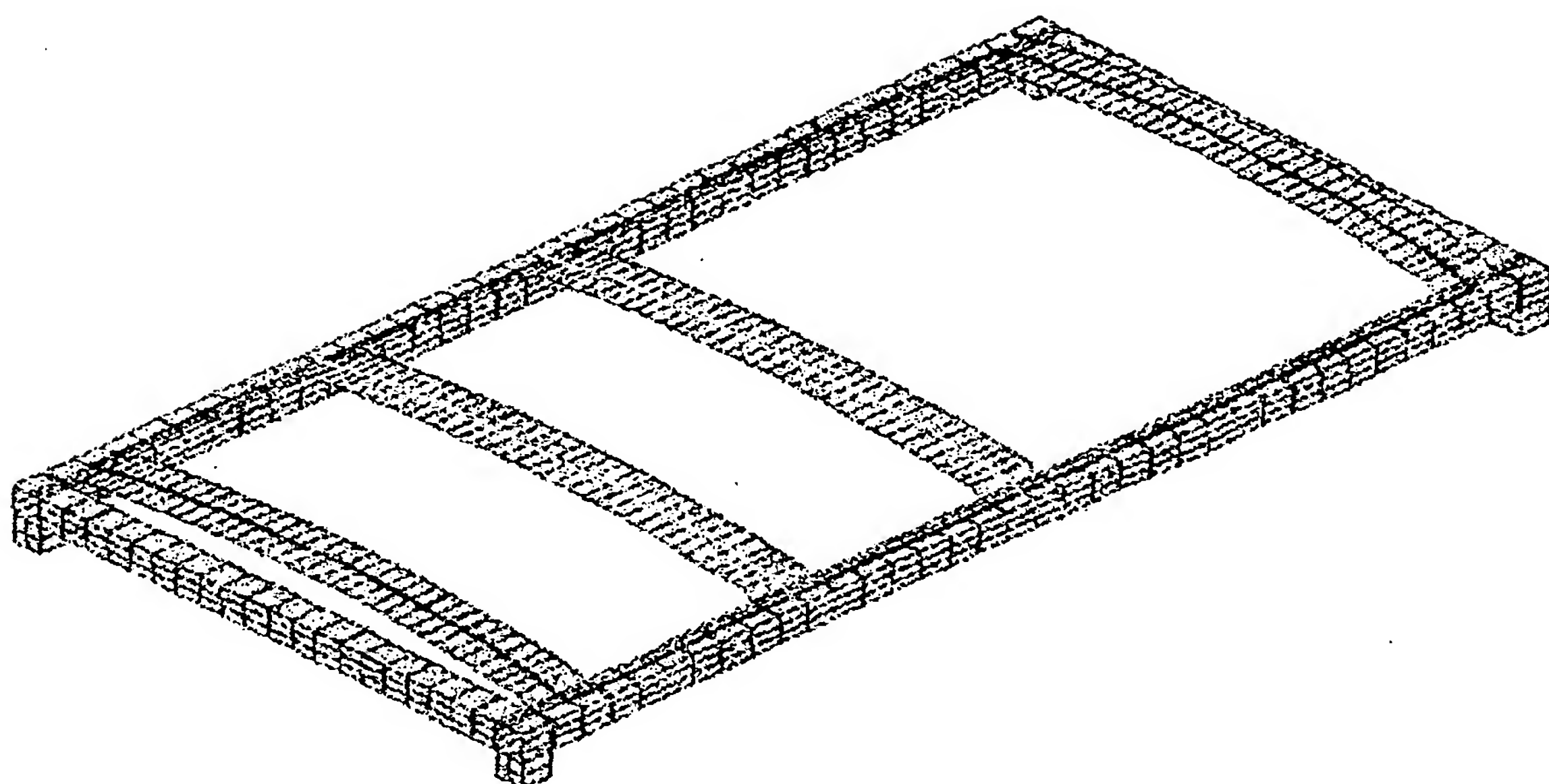
Revendications

- 5 1. Pièce de peau de carrosserie de voiture en tôle d'épaisseur comprise entre 0,8 et 1,2 mm, de composition (% en poids)
Si : 0,7 – 1,3 Fe < 0,5 Cu : 0,5 – 1,1 Mn : 0,4 – 1,0 Mg : 0,6 – 1,2
Zn : < 0,7 Cr < 0,25 Zr + Ti < 0,20 autres éléments < 0,05 chacun
et < 0,15 au total, reste aluminium,
10 présentant après mise en solution, trempe et maturation de 3 semaines à température ambiante, une limite d'élasticité $R_{0,2}$ inférieure à 170 MPa, et de préférence à 160 MPa.
- 15 2. Pièce selon la revendication 1, caractérisée en ce que sa limite d'élasticité à chaud au début du traitement thermique de cuisson des peintures (après montée en température) est supérieure à 160 MPa.
- 20 3. Pièce selon la revendication 1, caractérisée en ce que sa limite d'élasticité à chaud à la fin du traitement thermique de cuisson des peintures est supérieure à 200 MPa.
4. Pièce selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que sa limite d'élasticité à froid après cuisson des peintures est supérieure à 220 MPa.
- 25 5. Pièce selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'alliage contient de 0,7 à 1% Si.
6. Pièce selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'alliage contient de 0,8 à 1,1% Cu.
- 30 7. Pièce selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'alliage contient de 0,45 à 0,6% Mn.

- 13
8. Pièce selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'alliage contient de 0,6 à 0,9% Mg.
- 5 9. Pièce selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'alliage contient de 0,1 à 0,7% Zn.
- 10 10. Pièce selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'alliage contient de 0,15 à 0,3% Zn.
- 10 11. Élément de carrosserie d'automobile comportant au moins une pièce en acier et au moins une pièce de peau en alliage d'aluminium fixée sur la pièce en acier avant peinture, caractérisé en ce que la pièce en aluminium est réalisée à partir d'une tôle traitée par mise en solution, trempe et maturation à la température ambiante de composition :
- 15 Si : 0,7 – 1,3 Fe < 0,5 Cu : 0,5 – 1,1 Mn : 0,4 – 1,0 Mg : 0,6 – 1,2
Zn : < 0,7 Cr < 0,25 Zr + Ti < 0,20 autres éléments < 0,05 chacun
et < 0,15 au total, reste aluminium,
- 20 12. Pièce selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle est un pavillon de toit.
13. Élément de carrosserie selon la revendication 11, caractérisé en ce que la pièce en alliage d'aluminium est un pavillon de toit.

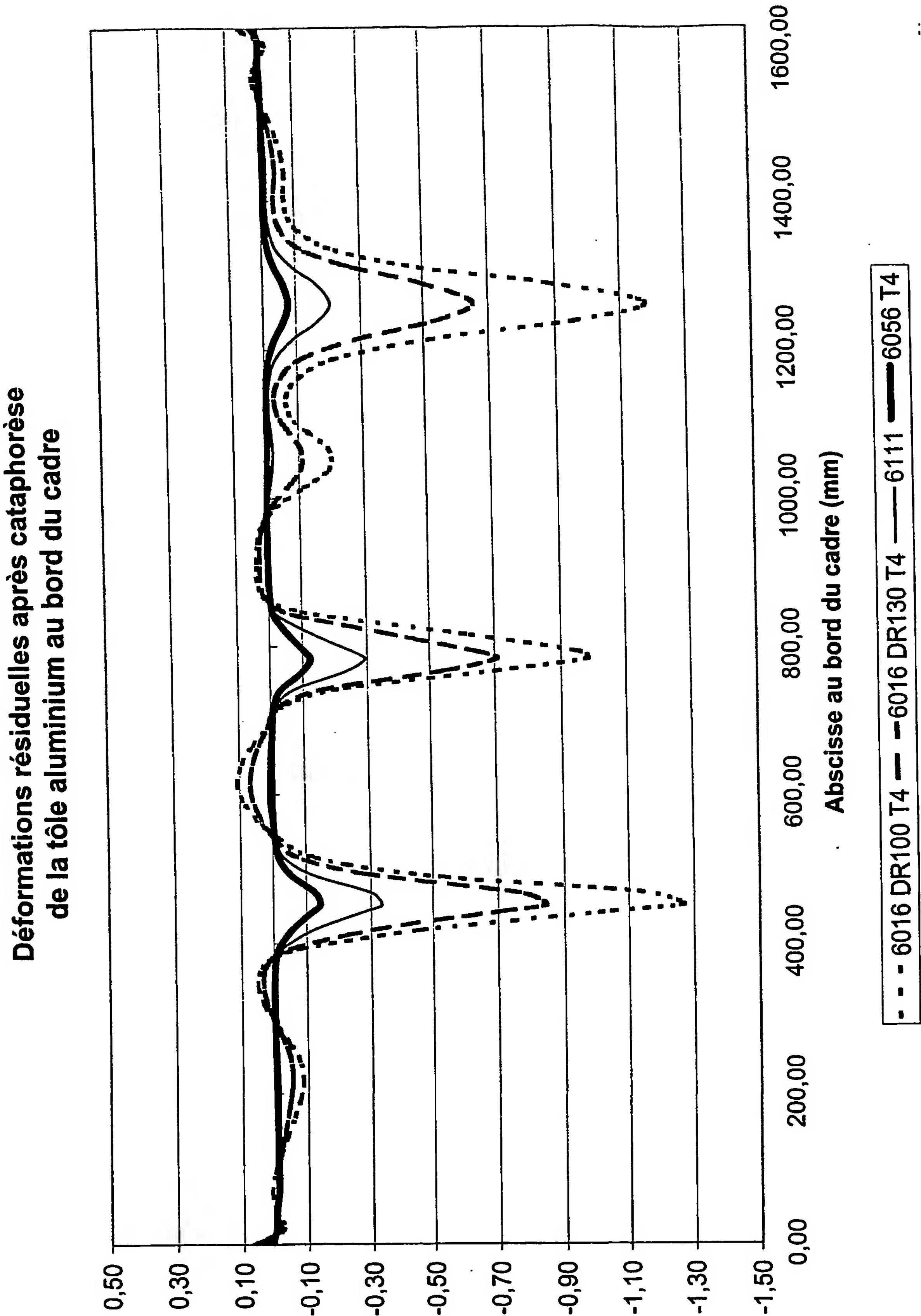
THIS PAGE BLANK (USPTO)

Figure 1



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Figure 2.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/001511

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C22C21/08 C22C21/14 C22C21/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 082 578 A (SHABEL BARRIE S ET AL) 4 April 1978 (1978-04-04) column 1, line 5 - line 25 column 4, line 63 - column 6, line 3 column 16, line 44 - column 17, line 12; example 10; table VI claims figure 2	1-13
A	US 5 888 320 A (DORWARD RALPH C) 30 March 1999 (1999-03-30) column 1, line 9 - line 36 column 4, line 65 - column 6, line 60; example 1; table 1 claims	1-13
	----- -/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 November 2004

Date of mailing of the international search report

10/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Patton, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/001511

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 748 035 A (PECHINEY RHENALU) 31 October 1997 (1997-10-31) the whole document -----	1-13
A	US 4 424 084 A (CHISHOLM MATTHEW F) 3 January 1984 (1984-01-03) the whole document -----	1-13
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 04, 4 August 2002 (2002-08-04) & JP 2001 342577 A (NIPPON STEEL CORP; MITSUI TAKEDA CHEMICALS INC), 14 December 2001 (2001-12-14) abstract -& DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2002-320592 XP002273896 -& JP 2001 342577 A (MITSUI TAKEDA CHEMICALS INC; NIPPON STEEL CORP) 14 December 2001 (2001-12-14) abstract -----	1-13
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 04, 31 May 1995 (1995-05-31) & JP 7 018390 A (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE; others: 01), 20 January 1995 (1995-01-20) abstract -& DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1995-094189 XP002273897 -& JP 07 018390 A (KAWASAKI STEEL CO; FURUKAWA ELECTRIC CO LTD) 20 January 1995 (1995-01-20) abstract -----	1-13
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 06, 4 June 2002 (2002-06-04) & JP 2002 047580 A (NIPPON STEEL CORP), 15 February 2002 (2002-02-15) abstract -& DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2002-438483 XP002273898 -& JP 2002 047580 A (NIPPON STEEL CORP) 15 February 2002 (2002-02-15) abstract ----- -/--	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/001511

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 1 143 027 A (PECHINEY RHENALU) 10 October 2001 (2001-10-10) cited in the application page 6, line 9 - page 9, line 15; examples 2-5 claims</p> <p>-----</p>	1-13
A	<p>WO 96/12829 A (PECHINEY RHENALU ; BECHET DENIS (FR); WARNER TIMOTHY (FR)) 2 May 1996 (1996-05-02) cited in the application page 8, line 25 - page 9, line 19; example 1 page 10, line 15 - page 11, line 16 claims</p> <p>-----</p>	1-13
A	<p>EP 0 173 632 A (CEGEDUR) 5 March 1986 (1986-03-05) cited in the application the whole document</p> <p>-----</p>	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/001511

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4082578	A	04-04-1978	CA 1092007 A1 DE 2735473 A1 FR 2360684 A1 GB 1562030 A IT 1080099 B JP 53019117 A JP 59039499 B SE 7708876 A	23-12-1980 09-02-1978 03-03-1978 05-03-1980 16-05-1985 22-02-1978 25-09-1984 06-02-1978
US 5888320	A	30-03-1999	AU 5664796 A CA 2218024 A1 DE 69628922 D1 DE 69628922 T2 EP 0826072 A1 WO 9635819 A1	29-11-1996 14-11-1996 07-08-2003 29-01-2004 04-03-1998 14-11-1996
FR 2748035	A	31-10-1997	FR 2748035 A1 DE 69702133 D1 DE 69702133 T2 EP 0896637 A1 ES 2146467 T3 WO 9741272 A1	31-10-1997 29-06-2000 09-11-2000 17-02-1999 01-08-2000 06-11-1997
US 4424084	A	03-01-1984	CA 1179530 A1	18-12-1984
JP 2001342577	A	14-12-2001	NONE	
JP 7018390	A	20-01-1995	JP 3157068 B2	16-04-2001
JP 2002047580	A	15-02-2002	NONE	
EP 1143027	A	10-10-2001	FR 2807449 A1 EP 1143027 A1 US 2002014290 A1	12-10-2001 10-10-2001 07-02-2002
WO 9612829	A	02-05-1996	FR 2726007 A1 CA 2202184 A1 DE 69502508 D1 DE 69502508 T2 EP 0787217 A1 WO 9612829 A1 JP 10512924 T US 5858134 A	26-04-1996 02-05-1996 18-06-1998 10-09-1998 06-08-1997 02-05-1996 08-12-1998 12-01-1999
EP 0173632	A	05-03-1986	FR 2568590 A1 DE 3560241 D1 EP 0173632 A1 ES 8702511 A1 IL 75925 A	07-02-1986 16-07-1987 05-03-1986 16-03-1987 30-06-1988

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem... le Internationale No
PCT/FR2004/001511

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C22C21/08 C22C21/14 C22C21/16

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C22C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 082 578 A (SHABEL BARRIE S ET AL) 4 avril 1978 (1978-04-04) colonne 1, ligne 5 - ligne 25 colonne 4, ligne 63 - colonne 6, ligne 3 colonne 16, ligne 44 - colonne 17, ligne 12; exemple 10; tableau VI revendications figure 2	1-13
A	US 5 888 320 A (DORWARD RALPH C) 30 mars 1999 (1999-03-30) colonne 1, ligne 9 - ligne 36 colonne 4, ligne 65 - colonne 6, ligne 60; exemple 1; tableau 1 revendications	1-13

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 novembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/11/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Patton, G

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2004/001511

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 748 035 A (PECHINEY RHENALU) 31 octobre 1997 (1997-10-31) le document en entier -----	1-13
A	US 4 424 084 A (CHISHOLM MATTHEW F) 3 janvier 1984 (1984-01-03) le document en entier -----	1-13
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 04, 4 août 2002 (2002-08-04) & JP 2001 342577 A (NIPPON STEEL CORP; MITSUI TAKEDA CHEMICALS INC), 14 décembre 2001 (2001-12-14) abrégé -& DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2002-320592 XP002273896 -& JP 2001 342577 A (MITSUI TAKEDA CHEMICALS INC; NIPPON STEEL CORP) 14 décembre 2001 (2001-12-14) abrégé -----	1-13
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 04, 31 mai 1995 (1995-05-31) & JP 7 018390 A (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE; others: 01), 20 janvier 1995 (1995-01-20) abrégé -& DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1995-094189 XP002273897 -& JP 07 018390 A (KAWASAKI STEEL CO; FURUKAWA ELECTRIC CO LTD) 20 janvier 1995 (1995-01-20) abrégé -----	1-13
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 06, 4 juin 2002 (2002-06-04) & JP 2002 047580 A (NIPPON STEEL CORP), 15 février 2002 (2002-02-15) abrégé -& DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2002-438483 XP002273898 -& JP 2002 047580 A (NIPPON STEEL CORP) 15 février 2002 (2002-02-15) abrégé -----	1-13

-/--

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. de Internationale No
PCT/FR2004/001511

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 143 027 A (PECHINEY RHENALU) 10 octobre 2001 (2001-10-10) cité dans la demande page 6, ligne 9 - page 9, ligne 15; exemples 2-5 revendications	1-13
A	WO 96/12829 A (PECHINEY RHENALU ; BECHET DENIS (FR); WARNER TIMOTHY (FR)) 2 mai 1996 (1996-05-02) cité dans la demande page 8, ligne 25 - page 9, ligne 19; exemple 1 page 10, ligne 15 - page 11, ligne 16 revendications	1-13
A	EP 0 173 632 A (CEGEDUR) 5 mars 1986 (1986-03-05) cité dans la demande le document en entier	1-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dep. de Internationale No

PCT/FR2004/001511

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4082578	A	04-04-1978	CA 1092007 A1 DE 2735473 A1 FR 2360684 A1 GB 1562030 A IT 1080099 B JP 53019117 A JP 59039499 B SE 7708876 A	23-12-1980 09-02-1978 03-03-1978 05-03-1980 16-05-1985 22-02-1978 25-09-1984 06-02-1978
US 5888320	A	30-03-1999	AU 5664796 A CA 2218024 A1 DE 69628922 D1 DE 69628922 T2 EP 0826072 A1 WO 9635819 A1	29-11-1996 14-11-1996 07-08-2003 29-01-2004 04-03-1998 14-11-1996
FR 2748035	A	31-10-1997	FR 2748035 A1 DE 69702133 D1 DE 69702133 T2 EP 0896637 A1 ES 2146467 T3 WO 9741272 A1	31-10-1997 29-06-2000 09-11-2000 17-02-1999 01-08-2000 06-11-1997
US 4424084	A	03-01-1984	CA 1179530 A1	18-12-1984
JP 2001342577	A	14-12-2001	AUCUN	
JP 7018390	A	20-01-1995	JP 3157068 B2	16-04-2001
JP 2002047580	A	15-02-2002	AUCUN	
EP 1143027	A	10-10-2001	FR 2807449 A1 EP 1143027 A1 US 2002014290 A1	12-10-2001 10-10-2001 07-02-2002
WO 9612829	A	02-05-1996	FR 2726007 A1 CA 2202184 A1 DE 69502508 D1 DE 69502508 T2 EP 0787217 A1 WO 9612829 A1 JP 10512924 T US 5858134 A	26-04-1996 02-05-1996 18-06-1998 10-09-1998 06-08-1997 02-05-1996 08-12-1998 12-01-1999
EP 0173632	A	05-03-1986	FR 2568590 A1 DE 3560241 D1 EP 0173632 A1 ES 8702511 A1 IL 75925 A	07-02-1986 16-07-1987 05-03-1986 16-03-1987 30-06-1988